

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 704 851

②1 N° d'enregistrement national :

93 05301

⑤1 Int Cl<sup>5</sup> : C 03 C 1/00 , G 02 C 7/02

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.05.93.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 10.11.94 Bulletin 94/45.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société Anonyme dite: *ESSILOR  
INTERNATIONAL - Compagnie Générale d'Optique —  
FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Chaput Frédéric, Gacoin Thierry et  
Boilot Jean-Pierre.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Bureau D.A. Casalunga - Josse.

⑤4 Procédé de fabrication de verres denses transparents obtenus à partir d'alcoxydes de silicium ou de métal  
par voie sol-gel, et verres obtenus selon ce procédé.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de fabrication de verres denses transparents à base d'alcoxydes métalliques par voie sol-gel, comprenant les étapes suivantes:

A/ On réalise une hydrolyse complète d'une solution contenant un ou plusieurs alcoxydes métalliques particuliers, dans un solvant ou un mélange de solvants organiques du ou des alcoxydes par une solution aqueuse acide de pH inférieur à 3; le milieu réactionnel ne contenant pas d'agent complexant du métal présent dans le ou les alcoxydes;

B/ On élimine le ou les solvant(s) organique(s) et les alcools résiduels, et on concentre la solution obtenue par distillation de façon à obtenir un sol sirupeux;

C/ On met le sol sous une forme appropriée pour l'application envisagée;

D/ On effectue la gélification et le séchage à l'air ou sous atmosphère inerte à une température inférieure à 70°C;

E/ Le verre peut être recuit à l'air ou sous atmosphère inerte à une température inférieure à 500°C.

FR 2 704 851 - A1



**Procédé de fabrication de verres denses transparents obtenus à partir d'alcoxydes de silicium ou de métal par voie sol-gel, et verres obtenus selon ce procédé.**

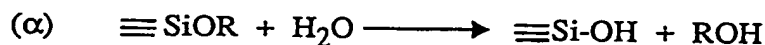
5        La présente invention concerne un procédé de fabrication de verres denses transparents obtenus à partir d'alcoxydes de silicium ou de métal par voie sol-gel, ainsi que les verres obtenus directement par ce procédé.

10        La technique sol-gel est déjà utilisée pour la fabrication des verres denses transparents à base d'oxydes métalliques ou de silicium, sous différentes formes telles que les monoblocs, les couches minces ou les fibres de verre.

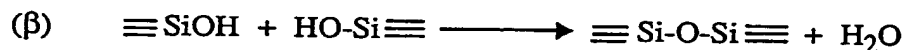
15        La synthèse par voie sol-gel des matériaux à base d'oxydes tels que les céramiques ou les verres, permet généralement d'obtenir dans les conditions normales de température et de pression, en phase liquide, des solutions colloïdales de grande homogénéité, particulièrement adaptées aux techniques usuelles de mise en forme. Après réaction et passage à l'état solide (gel), puis traitement thermique, on obtient des matériaux de très grande densité. Dans le  
20        cadre de la fabrication des verres optiques, en particulier pour les applications en optique non linéaire, on piège dans les systèmes sol-gel des dopants tels que des molécules organiques fonctionnelles, des systèmes biologiques ou des agrégats tels que des amas semi-conducteurs, afin d'améliorer les propriétés mécaniques et/ou optiques des verres obtenus à partir de ces systèmes.

25        Les synthèses par voie sol-gel comprennent deux étapes réactionnelles. On hydrolyse dans un premier temps des alcoxydes métalliques ou de silicium tels que ceux du type  $M-(OR)_x$ , où R est une chaîne carbonée et M un ion métallique ou le silicium; les  
30        alcoxydes mixtes du type  $(RO)_2-Al-O-Si-(OR')_3$  ou des alcoxydes présentant des groupes organiques inertes tels que  $CH_3-Si-(OR')_3$  où R et R' sont également des chaînes carbonées. Cette réaction est effectuée dans une solution aqueuse en présence d'un solvant organique des alcoxydes utilisés. Son mécanisme peut être activé par catalyse acide ou basique et peut être représenté par le schéma

suivant :



5 La réaction d'hydrolyse est suivie d'une réaction de condensation représentée par le schéma suivant :



10 L'étape de condensation conduit à la formation d'une solution colloïdale de particules d'oxydes métalliques ou de silicium denses en suspension. Ces dernières se polymérisent et forment un réseau tridimensionnel solide. Le gel ainsi obtenu est transparent d'aspect vitreux.

15 On connaît dans l'état de la technique, la synthèse des gels par hydrolyse rapide des alcoxydes de départ par un excès d'eau avec catalyse acide ou basique en présence de solvants organiques spécifiques aux alcoxydes métalliques.

20 Cette méthode a fait l'objet d'études commentées dans les articles de F. DEVREUX, J.P. BOILOT, F. CHAPUT, Phys. Rev. A, 41, 1990, p. 6901-6909 et de C.J. BRINHER, G.W. SCHERER, sol-gel Science, Academic. Press (1990).

25 Cette technique se caractérise par une hydrolyse rapide des alcoxydes de départ et une condensation conduisant à des phénomènes importants de croissance par agrégation d'amas. Ce procédé a pour inconvénients de produire des xerogels poreux de surface spécifique élevée, fragiles et instables, renfermant des quantités importantes de solvants et de résidus alcooliques dont l'élimination nécessaire par séchage en étuve et/ou en autoclave est difficile à maîtriser. Les matériaux finaux présentent en outre des propriétés mécaniques et optiques peu satisfaisantes.

30 On connaît également des procédés de fabrication de gels mieux adaptés à l'obtention de verres denses et transparents. Il s'agit de procéder par hydrolyse lente des alcoxydes de départ par l'humidité de l'air. Ils ont été notamment décrits dans les demandes de brevets français n°s 91.112.77 et 83.069.34.

35 Des gels transparents sont ainsi obtenus avec de meilleures

propriétés mécaniques par rapport à la méthode précédente.

Cependant, lors de l'évaporation du solvant et des résidus alcooliques, on observe des phénomènes de contraction de gel très importants qui rendent sa mise en forme difficile. D'autre part, le gel  
5 obtenu renferme des résidus organiques réactifs, nuisibles au vieillissement du gel et qui résultent de l'hydrolyse incomplète.

La demanderesse a découvert un procédé de fabrication de verres denses transparents à base d'alcoxydes de silicium ou de métal par voie sol-gel, permettant d'obtenir dans un premier temps un sol  
10 sirupeux conduisant après condensation rapide à un gel stable, de haute densité, de faible surface spécifique et exempt de solvant et des alcools obtenus au cours de l'hydrolyse. En outre, le sol sirupeux présente des propriétés rhéologiques satisfaisantes pour la mise en forme des produits finaux et permet d'obtenir, à des températures  
15 relativement basses, des verres denses et transparents dont les propriétés mécaniques et optiques sont excellentes.

La présente invention concerne donc un procédé de fabrication des verres denses transparents par voie sol-gel.

Un autre objet de l'invention concerne les verres directement  
20 obtenus par ce procédé.

D'autres objets apparaîtront à la lumière de la description des exemples qui suivent.

Le procédé de la présente invention est caractérisé essentiellement par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

25 A/ On réalise une hydrolyse complète d'une solution contenant un ou plusieurs alcoxydes de métal ou de silicium, dans un solvant ou un mélange de solvants organiques du ou des alcoxydes par une solution aqueuse acide de pH inférieur ou égal à 3; le milieu réactionnel ne  
30 contenant pas d'agent complexant du métal présent dans le ou les alcoxydes;

B/ On élimine le ou les solvant(s) organique(s) et les alcools résiduels, et on concentre la solution obtenue par distillation de façon à obtenir un sol (I) sirupeux;

C/ On met le sol sous une forme appropriée pour l'application envisagée;

5 D/ On effectue la gélification et le séchage à l'air ou sous atmosphère inerte à une température inférieure à 70°C;

E/ Le verre peut être éventuellement recuit à l'air ou en atmosphère inerte à une température inférieure à 500°C.

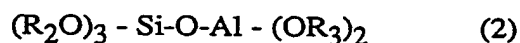
Les alcoxydes de métal ou de silicium utilisés selon la présente invention sont choisis de préférence parmi :

10 (i) les alcoxydes de formule :



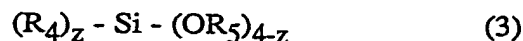
dans laquelle M désigne le silicium ou un métal choisi parmi le zirconium IV, le titane IV, l'aluminium, l'hafnium IV; R désigne un alkyle ayant 1 à 7 atomes de carbone et x vaut 3 ou 4;

15 (ii) l'alcoxyde de formule :



dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle ayant 1 à 7 atomes de carbone;

20 (iii) les alcoxydes de formule :

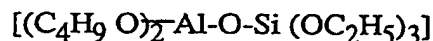


dans laquelle  $R_5$  désigne un alkyle ayant 1 à 7 atomes de carbone, z vaut 1 ou 2,  $R_4$  désigne une chaîne carbonée non hydrolysable, substituée ou non par un ou plusieurs groupes fonctionnels;

25 (iv) ou leurs mélanges.

Parmi les alcoxydes métalliques de départ de formule (1), utilisés selon la présente invention, on peut citer l'éthoxyde de silicium ou le tétraéthoxysilane  $Si(OC_2H_5)_4$  ou le n-propoxyde de titane  $Ti(OC_3H_7)_4$ .

30 Parmi les alcoxydes de départ de formule (2), on peut mentionner le (dibutyloxyalumino-oxy)-triéthoxysilane de structure suivante :



Dans la formule (3) telle que définie ci-dessus, le radical  $R_4$  désigne une chaîne carbonée non hydrolysable telle qu'un radical alkyle en  $C_1-C_7$ , un radical alcényle en  $C_2-C_7$  tel que vinyle ou un

radical aryle tel que phényle, pouvant comporter un ou plusieurs groupes fonctionnels tels que les groupements hydroxyle, amino, thiol, acide carboxylique, ester, halogéno, isocyanate.

Parmi les alcoxydes de formule (3) utilisés selon l'invention, on peut citer par exemple les composés suivants :

- 3-aminopropyltriéthoxysilane  $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$  (APTEOS)
- 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane  $OCNCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$  (IPTEOS)
- 3-Mercaptopropyltriéthoxysilane  $HSCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$  (MPTEOS)
- Aminophényltriméthoxysilane  $H_2N\phi Si(OMe)_3$  (A $\phi$ TEOS)
- 3-aminopropylméthyldiéthoxysilane  $H_2NCH_2CH_2CH_2SiMe(OEt)_2$  (APMDEOS)
- (Mercaptométhyl)méthyldiéthoxysilane  $HSCH_2SiMe(OEt)_2$  (3MDEOS)
- Tridécafluoro-1,1,2,2,-tétrahydrooctyl-1-triéthoxysilane  $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OEt)_3$  (TDFTHOTEOS)
- Chloropropyltriéthoxysilane  $ClCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$  (CPTEOS)
- Amyltriéthoxysilane  $C_5H_{11}Si(OEt)_3$  (ATEOS)
- Méthyltriéthoxysilane  $MeSi(OEt)_3$  (MTEOS)
- Vinyltriéthoxysilane  $CH_2CHSi(OEt)_3$  (VTEOS)
- Phényltriéthoxysilane  $\phi Si(OEt)_3$  ( $\phi$ TEOS)
- Diméthyldiéthoxysilane  $(Me)_2Si(OEt)_2$  (DMDEOS).

Les solvants organiques utilisés selon l'invention pour les solutions d'alcoxydes métalliques de départ, sont choisis de préférence parmi les alcools inférieurs tels que l'éthanol ou les cétones inférieures telles que l'acétone.

Les solutions aqueuses acides utilisées pour l'étape d'hydrolyse contiennent des acides inorganiques ou organiques courants dans des quantités nécessaires pour obtenir un pH inférieur ou égal à 3. On utilise par exemple à titre d'acide inorganique, l'acide chlorhydrique, nitrique ou sulfurique et à titre d'acide organique l'acide acétique. Les acides organiques présentant des propriétés complexantes vis-à-vis des métaux de transition ne sont utilisés que pour les alcoxydes de silicium de formule (1) ou (3).

Lorsque les produits de départ sont des alcoxydes métalliques, le pH de la solution aqueuse acide pour l'hydrolyse est de préférence négatif.

5 La quantité d'eau utilisée pour l'étape d'hydrolyse est de préférence comprise entre 0,75 et 4 moles d'eau/mole de fonction hydrolysable.

10 L'étape (B) d'élimination des solvants et des alcools résiduels et de concentration, s'effectue de façon préférentielle par distillation azéotropique sous pression réduite et plus particulièrement à température ambiante.

Le sol (I) obtenu à la fin de cette étape présente de manière préférentielle une concentration de 3 à 10 moles/l en atomes métalliques ou de silicium.

15 Afin de mieux maîtriser l'évolution du sol (I) pendant la condensation, avant l'étape de mise en forme, il est possible de diminuer l'acidité du sol (I) en neutralisant partiellement ou totalement l'acide nécessaire à l'hydrolyse par addition de tampon ou de base en solution aqueuse ou organique. On concentre si nécessaire la solution dans les mêmes conditions que l'étape (B) pour obtenir un  
20 sol (II) aqueux ou organique ayant une concentration de 3 à 10 moles/l en atomes métalliques ou de silicium.

On peut également diluer le sol (I) dans un solvant organique, de préférence l'acétone, l'acétonitrile ou la pyridine. L'eau résiduelle présente dans la solution est évacuée par distillation azéotropique à  
25 température ambiante sous pression réduite, de façon à obtenir un sol organique (III) ayant une concentration de 3 à 10 moles/l en atomes métalliques ou de silicium.

Afin d'apporter aux verres denses transparents obtenus par le procédé tel que défini ci-dessus, des propriétés mécaniques (élasticité,  
30 rigidité, dureté) ou optiques (indice optique, couleur), une forme particulière de l'invention consiste à doper le sol (I), (II) ou (III) tel que défini précédemment, par addition d'un dopant en solution aqueuse ou organique, approprié pour l'application envisagée et compatible dans le milieu aqueux du sol (I), aqueux ou organique du sol (II) ou le  
35 milieu organique du sol (III). Après dopage, la solution résultante est

concentrée, le cas échéant, par distillation à température ambiante sous pression réduite, de façon à obtenir un sol dopé aqueux ou organique (IV) ayant une concentration de 3 à 10 moles/l en atomes métalliques ou de silicium.

5 Les dopants utilisés conformément à la présente invention, sont des composés organiques actifs tels que les colorants laser, des systèmes biologiques tels que des enzymes et/ou des agrégats, par exemple des amas semi-conducteurs ou magnétiques.

10 Les dopants sont utilisés de préférence dans des concentrations comprises entre 0,01 et 1% en poids par rapport au poids total du verre final.

15 Les sols aqueux ou organiques (I), (II), (III) ou (IV) obtenus selon les procédés définis précédemment, peuvent être stockés avant leur mise en forme pendant plusieurs semaines à basse température, par exemple dans un congélateur.

Ces sols sont ensuite mis en forme au moment de l'emploi selon l'application envisagée.

20 Ils peuvent être coulés dans un moule approprié de forme déterminée, par exemple en téflon ou en polypropylène, pour l'obtention de monoblocs.

25 Ils peuvent également être déposés en couche mince sur un substrat tel que le verre, le silicium, la silice amorphe ou un métal. On utilise de préférence la technique de centrifugation (ou spin-coating) pour obtenir des films transparents de faible épaisseur ou des couches minces transparentes de haute densité pouvant être utilisés dans de nombreuses applications industrielles, notamment l'industrie de l'optique, en particulier la fabrication des lentilles ophtalmiques.

L'invention peut être en particulier appliquée pour l'obtention de couches minces dans des revêtements anti-reflets.

30 Les sols peuvent être réduits sous forme de fibres par extrusion ou filage pour la fabrication des fibres de verre.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.



## EXEMPLES

### Exemple 1

Les réactifs de départ sont les suivants :

- 5 - 22,3 cm<sup>3</sup> d'éthoxyde de silicium Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> ou tétraéthoxysilane (TEOS), soit 0,1 mole.
- 18 cm<sup>3</sup> d'eau, soit 1 mole, dont le pH est ajusté à 2,5 par addition d'acide chlorhydrique.
- 35 cm<sup>3</sup> d'éthanol, soit 0,6 mole.

10 Les différents constituants sont versés, à l'air libre, dans un flacon, avec agitation magnétique. L'évolution du mélange est suivie par Résonance Magnétique Nucléaire. La RMN du silicium 29 est une technique adaptée à l'étude des espèces chimiques contenant du silicium. On classe les espèces chimiques suivant le nombre d'atomes d'oxygène en premier voisin. Par exemple, les tétraèdres SiO<sub>4</sub> sont représentés par la lettre Q avec en exposant le nombre i d'oxygènes pontants (liaison Si-O-Si). Le spectre RMN du TEOS ne présente qu'un pic de résonance à -82 ppm caractéristique du monomère Q<sup>0</sup>. La substitution OR par OH au cours de l'hydrolyse provoque un petit déplacement vers les champs faibles (+2 ppm) et la substitution de OH par un pont siloxane dans la condensation provoque, quel que soit le précurseur, un déplacement vers les champs forts de -9 ppm.

20 Après 30 minutes, les spectres montrent que l'hydrolyse du TEOS est pratiquement complète. L'hydrolyse et la condensation ont été bien séparées malgré un démarrage rapide de la condensation.

25 On réalise ensuite une distillation sous vide primaire (10<sup>-3</sup> mm de Hg ou 10<sup>-3</sup> Torr) d'une solution riche en alcool (sous une pression de 95 mm Hg, le point d'ébullition de l'azéotrope eau-éthanol est de 33,4°C. La composition azéotropique est de 99,5% d'éthanol en masse). Après 2 heures de distillation, le volume de la solution est identique au volume de l'alcoxyde de départ (environ 22 cm<sup>3</sup>). La concentration est d'environ 5 moles/l en silicium. On obtient un liquide sirupeux dont le spectre RMN (figure 1) indique la présence d'un mélange Q<sup>1</sup>/Q<sup>2</sup>/Q<sup>3</sup> avec les proportions respectives de 12,9%, 59,1% et 28%. Le pourcentage d'oxygène pontant ou degré de

30

35

condensation des atomes de silicium  $C = [-O-]/4[Si]$  est de 0,54.

Le sirop est coulé dans un récipient en polypropylène et la gélification est observée après quelques heures. Un séchage de quelques jours à l'air permet d'obtenir un verre transparent dont la densité est de 1,86, soit environ 85% de la densité théorique de la silice. Un diagramme d'analyse calorimétrique est effectué à l'air libre en prenant une vitesse de montée en température de 10°C/min. On observe seulement un faible pic endothermique (au voisinage de 150°C) dû à un départ d'eau. Le pic exothermique dû à la combustion des produits organiques n'est pas observé dans le domaine 280-520°C, confirmant l'absence de résidus organiques. Le verre obtenu présente une porosité fermée; la surface spécifique mesurée par la méthode du BET est de 0,5 m<sup>2</sup>/g au lieu de plusieurs dizaines de m<sup>2</sup>/g pour les xérogels classiques à porosité ouverte.

#### Exemple 2

On opère comme à l'exemple 1, mais en utilisant seulement 17,06 cm<sup>3</sup> d'éthanol et 5,4 cm<sup>3</sup> d'eau à pH 2,5. Après séchage, on obtient un verre transparent dont la densité est de 1,88, soit environ 86% de la densité théorique de la silice.

#### Exemple 3

On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant les 35 cm<sup>3</sup> d'éthanol par le même volume d'acétone. Le sirop de concentration 5 moles/l en silicium est obtenu après 15 minutes d'une distillation sous vide primaire (10<sup>-3</sup> mm de Hg ou 10<sup>-3</sup> Torr) d'une solution riche en acétone (sous une pression normale, le point d'ébullition de l'azéotrope eau-acétone est de 56°C au lieu de 78°C pour le système eau-éthanol). Après séchage, on obtient un verre transparent dont la densité est de 1,67, soit environ 76% de la densité théorique de la silice.

#### Exemple 4

On opère comme dans l'exemple 1 jusqu'à l'obtention du sirop. On ajoute 0,06 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de potasse 1M pour neutraliser l'acide nécessaire à l'hydrolyse. Après gélification et séchage, le gel

obtenu a une densité de 1,60.

#### Exemple 5

Les réactifs de départ sont les suivants :

- 5 - 14,213 g de n-propoxyde de titane  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$
- 1,6  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique 10 M
- 1,8  $\text{cm}^3$  d'eau
- 20  $\text{cm}^3$  d'isopropanol.

10 On réalise ensuite une distillation sous vide primaire ( $10^{-3}$  mm de Hg) d'une solution riche en alcool. Après 1 heure de distillation, le volume de la solution est identique au volume de l'alcoxyde de titane de départ (environ 15  $\text{cm}^3$ ). La concentration est d'environ 3 moles/l en titane. On opère ensuite comme à l'exemple 1.

#### Exemple 6

15 On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant les 0,1 mole d'éthoxyde de silicium  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  par 0,1 mole de méthyltriéthoxysilane (MTEOS)  $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ . Le spectre RMN (figure 2) du liquide sirupeux indique la présence d'un mélange  $\text{Q}^2/\text{Q}^3$  avec les proportions respectives de 57,7% et 42,3%. Le pourcentage d'oxygène pontant ou degré de condensation des atomes de silicium  $\text{C} = [-\text{O}-]/3[\text{Si}]$  est de 0,86. Après gélification et séchage, le gel obtenu a une densité de 1,25.

#### Exemple 7

25 On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant les 0,1 mole d'éthoxyde de silicium  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  par 0,1 mole de phényltriéthoxysilane ( $\phi$  TEOS)  $\phi\text{Si}(\text{OEt})_3$ . Le spectre RMN (figure 3) du liquide sirupeux indique la présence d'un mélange  $\text{Q}^1/\text{Q}^2/\text{Q}^3$  avec les proportions respectives de 25,2%, 60,2% et 14,6%. Le pourcentage d'oxygène pontant ou degré de condensation des atomes de silicium  $\text{C} = [-\text{O}-]/3[\text{Si}]$  est de 0,63. Après gélification et séchage, le gel obtenu a une densité de 1,25.

30

### Exemple 8

On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant les 0,1 mole d'éthoxyde de silicium  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  par 0,05 mole de méthyltriéthoxysilane (MTEOS)  $\text{MSi}(\text{OEt})_3$  et 0,05 mole de 3-aminopropylméthyl-  
diéthoxysilane  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OEt})_2$  (APMDEOS). Le spectre RMN (figure 4) du liquide sirupeux indique :

- la présence d'un mélange  $\text{Q}^2/\text{Q}^3$  dérivant de MTEOS avec les proportions respectives de 14% et 86%. Le degré de condensation des atomes de silicium est de 0,95.

- la présence d'un mélange  $\text{D}^1/\text{D}^2$  dérivant de APMDEOS avec les proportions respectives de 9,2% et 90,8%. Le degré de condensation des atomes de silicium est de 0,95.

Le sirop est ensuite déposé en couche mince sur un substrat de verre, en utilisant la technique de centrifugation. L'épaisseur est de 5  $\mu\text{m}$ .

### Exemple 9

On opère comme à l'exemple 2, mais en remplaçant les 0,1 mole d'éthoxyde de silicium  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  par 0,1 mole de 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTEOS). Le sirop est ensuite déposé en couche mince sur un substrat de verre, en utilisant la technique de la centrifugation. L'épaisseur est de 3  $\mu\text{m}$  et l'indice optique de 1,4876 (mesurée à 633 nm).

### Exemple 10

On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant 0,05 mole d'éthoxyde de silicium  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  par 0,05 mole de (mercapto-méthyl)méthyl-diéthoxysilane  $\text{HSCH}_2\text{SiMe}(\text{OEt})_2$  (3MDEOS). Le spectre RMN (figure 5) du liquide sirupeux indique :

- la présence d'un mélange  $\text{Q}^2/\text{Q}^3/\text{Q}^4$  dérivant de TEOS avec les proportions respectives de 17%, 63,4% et 19,6%. Le degré de condensation des atomes de silicium est de 0,75.

- la présence d'un mélange  $\text{D}^1/\text{D}^2$  dérivant de 3MDEOS avec les proportions respectives de 15,5% et 84,5%. Le degré de condensation

des atomes de silicium est de 0,92.

Le sirop est ensuite déposé en couche mince sur un substrat de verre, en utilisant la technique de centrifugation (ou spin coating). L'épaisseur est de 6  $\mu\text{m}$ .

5

#### Exemple 11

On opère comme dans l'exemple 1. Après dopage avec la Rhodamine 6G de façon à obtenir une concentration finale de  $10^{-4}$  mole/l en colorant, le sirop dilué dans l'acétone est déposé en couche mince sur un substrat de verre, en utilisant la technique de centrifugation (ou spin coating). Les spectres optiques sont présentés figure 6. L'épaisseur du film est de 0,5  $\mu\text{m}$ .

10

#### Exemple 12

On opère comme dans l'exemple 1 jusqu'à l'obtention du sirop. A 20  $\text{cm}^3$  de sirop ayant une concentration d'environ 5 moles/l de silicium, on ajoute le même volume de tampon acétique. La solution est ensuite concentrée par distillation sous vide jusqu'au volume de 3  $\text{cm}^3$ . Après gélification et séchage, le gel obtenu a une densité de 1,76, soit environ 80% de la densité théorique de la silice.

15

20

#### Exemple 13

On opère comme à l'exemple 6 jusqu'à l'obtention du sirop. A 20  $\text{cm}^3$  de sirop dont la concentration est d'environ 5 moles/l en silicium, on ajoute le même volume de pyridine. La solution est ensuite concentrée par distillation sous vide primaire ( $10^{-3}$  mm de Hg) jusqu'à l'obtention d'un volume final de 20  $\text{cm}^3$ . On ajoute 0,2  $\text{cm}^3$  d'une solution du colorant pyrrométhène 567 [1,3,5,7,8-pentaméthyl-2,6-diéthylpyrrométhène -  $\text{BF}_2$  complexe] de façon à obtenir une concentration finale de  $10^{-4}$  mole/l en colorant. Après gélification et séchage, le gel obtenu a une densité de 1,27.

25

30

#### Exemple 14

On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant les 0,1 mole d'éthoxyde de silicium  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  par 0,1 mole de vinyltriéthoxy-

35

5 silane (VTEOS)  $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OEt})_3$ . Le liquide sirupeux est dopé avec la Rhodamine 6G [O-(6-éthylamino-3-éthylimino-2,7-diméthyl-3H-xanthen-9-yl éthylester d'acide benzoïque] de façon à obtenir une concentration finale de  $10^{-4}$  mole/l en colorant. Après gélification et séchage à  $60^\circ\text{C}$ , le gel obtenu a une densité de 1,31.

### REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de verres denses transparents obtenus à partir d'alcoxydes de silicium ou de métal par voie sol-gel, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

5 A/ On réalise une hydrolyse complète d'une solution contenant un ou plusieurs alcoxydes de métal ou de silicium, dans un solvant ou un mélange de solvants organiques du ou des alcoxydes par une solution aqueuse acide de pH inférieur ou égal à 3; le milieu réactionnel ne contenant pas d'agent complexant du métal présent dans le ou les  
10 alcoxydes;

B/ On élimine le ou les solvant(s) organique(s) et les alcools résiduels, et on concentre la solution obtenue par distillation de façon à obtenir un sol (I) sirupeux;

15 C/ On met le sol sous une forme appropriée pour l'application envisagée;

D/ On effectue la gélification et le séchage à l'air ou sous atmosphère inerte à une température inférieure à 70°C;

20 E/ Le verre peut être éventuellement recuit à l'air ou en atmosphère inerte à une température inférieure à 500°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'alcoxyde de silicium ou de métal est choisi parmi :

(i) les alcoxydes de formule :

25 
$$M - (OR_1)_x \quad (1)$$

dans laquelle M désigne le silicium ou un métal choisi parmi le silicium, le zirconium IV, le titane IV, l'aluminium, l'hafnium IV; R désigne un alkyle ayant 1 à 7 atomes de carbone et x vaut 3 ou 4;

(ii) l'alcoxyde de formule :

30 
$$(R_2O)_3 - Si - O - Al - (OR_3)_2 \quad (2)$$

dans laquelle R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un radical alkyle ayant 1 à 7 atomes de carbone;

(iii) les alcoxydes de formule :

35 
$$(R_4)_z - Si - (OR_5)_{4-z} \quad (3)$$

dans laquelle  $R_5$  désigne un alkyle ayant 1 à 7 atomes de carbone,  $z$  vaut 1 ou 2,  $R_4$  désigne une chaîne carbonée non hydrolysable, substituée ou non par un ou plusieurs groupes fonctionnels;

(iv) ou leurs mélanges.

5

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que les solvants organiques des alcoxydes sont choisis parmi les alcools inférieurs ou les cétones inférieures.

10

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que dans la formule (3), le radical  $R_4$  désigne une chaîne carbonée non hydrolysable choisie parmi un alkyle en  $C_1$ - $C_7$ , un groupe alcényle en  $C_2$ - $C_7$  ou un groupe aryle pouvant comporter un ou plusieurs groupements hydroxyle, amino, thiol, carboxylique, ester, halogéno, isocyanate.

15

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que les alcoxydes métalliques sont choisis parmi : l'éthoxyde de silicium, le n-propoxyde de titane, le (dibutyl-oxyaluminooxy)-triéthoxysilane, le 3-aminopropyltriéthoxysilane, le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane, le 3-mercaptopropyltriéthoxysilane, l'aminophényltriéthoxysilane, le (mercaptométhyl)méthyl-diéthoxysilane, le tridécafluoro 1,1,2,2-tétrahydrooctyl-1 triéthoxysilane, le chloropropyltriéthoxysilane, l'amyltriéthoxysilane, le méthyltriéthoxysilane, le vinyltriéthoxysilane, le phényltriéthoxysilane ou le diméthyl-diéthoxysilane, ainsi que leurs mélanges.

20

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que lorsque les alcoxydes de départ sont du type alcoxyde métallique, le pH de la solution aqueuse acide d'hydrolyse est négatif.

25

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la quantité d'eau utilisée pour l'étape d'hydrolyse est comprise entre 0,75 et 4 moles d'eau par mole de fonction hydrolysable.

30

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on effectue dans l'étape (B) une distillation azeotropique sous pression réduite.



9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait qu'on opère à température ambiante.

5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le sol (I) obtenu dans l'étape (B) présente une concentration de 3 à 10 moles/l en atomes de silicium ou de métal.

10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait qu'avant l'étape de mise en forme (C), on diminue l'acidité du sol (I) obtenu dans l'étape (B), en neutralisant partiellement ou totalement l'acide nécessaire à l'hydrolyse par addition de tampon ou de base en solution aqueuse ou organique, puis on concentre si nécessaire la solution résultante selon les conditions de l'étape (B) pour obtenir un sol aqueux ou organique (II) ayant une concentration de 3 à 10 moles/l en atomes métalliques ou de silicium.

15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait qu'avant l'étape de mise en forme (C), on dilue le sol (I) obtenu dans l'étape (B), dans un solvant organique, puis on élimine l'eau résiduelle par distillation azéotropique à température ambiante sous pression réduite jusqu'à l'obtention d'un sol organique (III) ayant une concentration de 3 à 10 moles/l en atomes métalliques ou de silicium.

20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait qu'avant l'étape de mise en forme (C), on dope le sol aqueux (I), le sol aqueux ou organique (II) selon la revendication 6 ou le sol organique (III) selon la revendication 7, par addition d'un dopant en solution, approprié pour l'application envisagée et compatible avec le milieu du sol (I), (II) ou (III), puis on effectue une distillation sous pression réduite de la solution résultante jusqu'à obtention d'un sol aqueux ou organique dopé (IV) ayant une concentration de 3 à 10 moles/l en atomes métalliques ou de silicium.

25 30 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le dopant est présent dans des concentrations comprises entre 0,01 et 1% en poids par rapport au poids total du verre final.

35 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que le sol (I), (II), (III) ou (IV) est stocké pendant plusieurs semaines à basse température avant sa mise en

forme.

5 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que le sol (I), (II), (III) ou (IV) est coulé dans un récipient puis soumis aux conditions de l'étape (D) définies dans la revendication 1.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que le sol (I), (II), (III) ou (IV) est déposé en couche mince sur un substrat puis soumis aux conditions de l'étape (D) définies selon la revendication 1.

10 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que le dépôt en couche mince est réalisé selon la technique de centrifugation (spin-coating).

15 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que le sol (I), (II), (III) ou (IV) est réduit en fibres par extrusion ou filage, puis soumis aux conditions de l'étape (D) définies selon la revendication 1.

20 20. Verre dense transparent susceptible d'être obtenu selon le procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 19.

21. Film ou couche mince transparent susceptible d'être obtenu selon le procédé défini dans la revendication 17.

22. Utilisation du film ou couche mince selon la revendication 21, pour la fabrication des verres optiques, en particulier des lentilles ophtalmiques.

25 23. Utilisation des sols (I), (II), (III) ou (IV) obtenus selon le procédé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, pour la fabrication de films ou couches minces transparents ou de fibres de verres.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 485684  
FR 9305301

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US-A-4 680 049 (P.I.K. ONORATO) ---	1-3,5, 7-12, 15-23	
X	US-A-5 019 146 (K. HARA) * colonne 2, ligne 23 - colonne 4, ligne 53 *	1-5	
X	DATABASE WPI Week 8348, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-830481 & JP-A-58 181 735 (SUWA SEIKOSHA KK) 24 Octobre 1983 * abrégé *	1-3,5	
X	DATABASE WPI Week 8828, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-195466 & JP-A-63 134 525 (SEIKO EPSON KK) 7 Juin 1988 * abrégé *	1	
X	DATABASE WPI Week 8951, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-373412 & JP-A-1 278 413 (SHIN NIPPON CHISSO KK) 8 Novembre 1989 * abrégé *	1	
A	GB-A-2 086 367 (CENTRAL GLASS COMPANY LTD.) * abrégé *	17-23	
A	US-A-5 068 208 (N. HAUN ET AL.) * abrégé *	13,14	
Date d'achèvement de la recherche			Examineur
3 Février 1994			Reedijk, A
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			